

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0028968
Application Number

출원년월일 : 2003년 05월 07일
Date of Application MAY 07, 2003

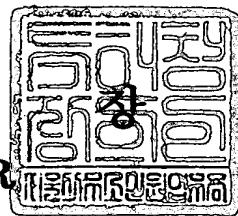
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 06 월 20 일

특허청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.05.07
【발명의 명칭】	리튬-황 전지용 고분자 전해질 및 이를 포함하는 리튬-황 전지
【발명의 영문명칭】	POLYMER ELECTROLYTE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND LITHIUM-SULFUR BATTERY COMPRISING SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041982-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	황덕철
【성명의 영문표기】	HWANG, DUCK CHUL
【주민등록번호】	701104-1173110
【우편번호】	442-725
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 벽적골 주공아파트 838동 1802호
【국적】	KR
【우선권주장】	
【출원국명】	KR
【출원종류】	특허
【출원번호】	10-2002-0046580
【출원일자】	2002.08.07
【증명서류】	첨부
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20	면	29,000	원
【가산출원료】	17	면	17,000	원
【우선권주장료】	1	건	26,000	원
【심사청구료】	31	항	1,101,000	원
【합계】			1,173,000	원
【첨부서류】			1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 우선권증명서류 및 동 번역 문[특허청 기제출]_1통	

【요약서】**【요약】**

본 발명은 리튬-황 전지용 고분자 전해액 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 이 전해액은 메타아크릴레이트기를 포함하는 모노머; 탄소수 6 내지 40의 과산화물; 유기 용매; 및 리튬염을 포함하는 전해액을 포함한다.

본 발명의 고분자 전해질은 사이클 수명 특성과 안전성이 향상된 리튬-황 전지를 제공할 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

고분자전해질, 리튬황전지, 폴리에스테르폴리올

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬-황 전지용 고분자 전해질 및 이를 포함하는 리튬-황 전지{POLYMER ELECTROLYTE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND LITHIUM-SULFUR BATTERY COMPRISING SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 리튬-황 전지를 사이클 수명 테스트 실시한 후, 해체하여 얻은 음극의 표면 사진.

도 2는 비교예 1에 따라 제조된 리튬-황 전지를 사이클 수명 테스트 실시한 후, 해체하여 얻은 음극의 표면 사진.

도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬-황 전지의 사이클 수명 테스트 결과를 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> [산업상 이용 분야]

<5> 본 발명은 리튬-황 전지용 고분자 전해질 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 사이클 수명 특성이 우수한 전지를 제공할 수 있는 리튬-황 전지용 고분자 전해질 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

<6> [종래 기술]

<7> 휴대 전가기기의 발전으로 가볍고 고용량 전지에 대한 요구가 갈수록 증가하고 있다. 이러한 요구를 만족시키는 이차 전지로 황계 물질을 양극 활물질로 사용하는 리튬-황 전지에 대한 개발이 활발하게 진행되고 있다.

<8> 리튬-황 전지는 황-황 결합(Sulfur-Sulfur bond)을 가지는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알카리 금속, 또는 리튬 이온 등과 같은 금속 이온의 삽입/탈삽입이 일어나는 탄소계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지이다. 환원 반응시(방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시(충전시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장 및 생성한다.

<9> 리튬-황 전지는 음극 활물질로 사용되는 리튬 금속을 사용할 경우 에너지 밀도가 3830mAh/g이고, 양극 활물질로 사용되는 황(S_8)을 사용할 경우 에너지 밀도가 1675mAh/g으로, 현재까지 개발되고 있는 전지중에서 에너지 밀도면에서 가장 유망한 전지이다. 또한 양극 활물질로 사용되는 황계 물질은 자체가 값싸고 환경친화적인 물질이라는 장점이 있다.

<10> 그러나 아직 리튬-황 전지 시스템으로 상용화에 성공한 예는 없는 실정이다. 리튬-황 전지가 상용화되지 못한 이유는 우선 황을 활물질로 사용하면 투입된 황의 양에 대한 전지 내 전기화학적 산화환원 반응에 참여하는 황의 양을 나타내는 이용율이 낮아, 이론 용량과 달리 실제로는 극히 낮은 전지 용량을 나타내기 때문이다.

<11> 또한, 산화환원 반응시에 황이 전해질로 유출되어 전지 수명이 열화되고, 적절한 전해액을 선택하지 못했을 경우 황의 환원 물질인 리튬 설파이드(Li_2S)가 석출되어 더 이상 전기화학반응에 참여하지 못하게 되는 문제점이 있다.

<12> 아울러, 음극 활물질로 반응성이 매우 높은 리튬 금속을 사용함에 따라 리튬 금속과 반응하지 않는 적절한 전해액을 선택하지 못했을 경우 충방전시 리튬 금속의 덴드라이트가 발생하여 사이클 수명 특성이 저하될 우려가 있다.

<13> 리튬 금속과 전해액의 반응성은 액체 전해액을 사용한 전지보다 고분자 고체 전해질을 사용한 전지에서 감소시킬 수 있을 것으로 예상되나, 리튬-황 전지에서는 고분자 고체 전해질 이용을 시도한 적이 없다. 일반적인 고분자 고체 전해질에 관한 내용은 미국 특허 제 6,329,103 호에 폴리머화가능한 알킬렌 옥사이드 폴리머(polymerizable alkylene oxide polymer)를 사용한 고분자 전해질이 기술되어 있고, 미국 특허 제 5,925,283 호에 최소한 1개의 할로겐-치환 카르보닉-에스테르(비사이클릭 카르보닉-에스테르) 겔 폴리머가 기술되어 있다. 그러나 이러한 종래 연구는 리튬-이온 전지에만 국한되어 있을 뿐, 리튬-황 전지로의 응용은 연구되지 못한 실정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<14> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 리튬 보호 효과가 우수한 리튬-황 전지용 고분자 전해질을 제공하는 것이다.

<15> 본 발명의 다른 목적은 사이클 수명 특성이 우수한 전지를 제공할 수 있는 리튬-황 전지용 고분자 전해질을 제공하는 것이다.

<16> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고분자 전해질을 사용한 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<17> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 메타크릴레이트기를 포함하는 모노머; 탄소수 6 내지 40의 과산화물; 유기 용매; 및 리튬염을 포함하는 전해액을 포함하는 리튬-황 전지용 고분자 전해질을 제공한다.

<18> 본 발명은 또한 상기 고분자 전해질; 황 원소, 황계 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 음극 활물질을 포함하는 양극; 및 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.

<19> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

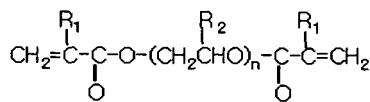
<20> 본 발명은 리튬-황 전지에서 음극 활물질로 사용되는 리튬 금속과의 반응성이 적은 고분자 전해질에 관한 것이다. 즉, 본 발명의 고분자 전해질은 리튬 금속이 전해액과 반응하여 발생되는 리튬 덴드라이트로 인한 사이클 수명 특성 저하의 문제점을 방지할 수 있다. 본 발명의 고분자 전해질은 중합 공정을 전지 조립 전에 전지 외부에서 실시한 겔 상태의 물리겔 고분자 전해질일 수도 있고, 중합 공정을 전지 조립 후에 약 75°C 정도에서 방치하여 발생되는 전지 내부에서의 중합 반응에 의한 겔 상태의 화학겔 고분자 전해질일 수도 있다.

<21> 본 발명의 고분자 전해질은 메타크릴레이트기를 포함하는 모노머 및 탄소수 6 내지 40의 유기 과산화물을 포함하고, 유기 용매와 리튬염을 포함한다. 본 명세서에서, 유기용매와 리튬염을 전해액이라 한다.

<22> 상기 메타크릴레이트기를 포함하는 모노머로는 모노머 말단에 탄소-탄소 이중 결합을 하나 이상 갖는 화합물로서, 다관능성 아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디메타크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디비닐에테르 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디비닐 에테르헥산디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 모노아크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트 밑 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 이 중에서, 상기 다관능성 아크릴레이트와 폴리(에틸렌글리콜) 디메타크릴레이트가 바람직하고, 다관능성 아크릴레이트가 가장 바람직하다. 상기 다관능성 아크릴레이트란 세 개 이상의 수산기(-OH)를 갖는 (폴리에스테르)폴리올의 수산기 중, 일부 또는 전부가 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되고, (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 나머지 일부 미반응 수산기는 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환된 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트를 말한다. 이러한 다관능성 아크릴레이트의 예로는 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 모노머를 들 수 있다.

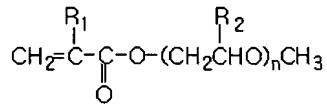
<23> [화학식 1]

<24>



<25> [화학식 2]

<26>



<27>

(상기 화학식 1 및 2에서, R_1 은 H 또는 C_1 내지 C_6 의 알킬기이고, n은 1 내지

100,000의 정수이고, R_2 는 H 또는 C_1 내지 C_6 의 알킬기이다)

<28>

본 발명의 고분자 전해질에서, 상기 전해액과 상기 모노머의 혼합 비율은 중량비로 10 초과, 200 이하 : 1이 바람직하고, 40 내지 150 : 1이 보다 바람직하며, 60 내지 120 : 1이 가장 바람직하다.

<29>

상기 전해액의 사용량이 상기 모노머 중량의 10배 이하로 사용될 경우에는, 추후 중합 공정에서 완전한 젤이 형성되어 완전한 고체 전해질이 형성되므로 바람직하지 않다. 리튬-황 전지에 사용되는 고분자 전해질은, 리튬 이온 전지와 달리, 액체와 고체의 중간 상태를 유지하면서, 액체 전해액의 특성을 많이 유지하는 것이 전지 특성이 우수하므로 바람직하다. 또한 상기 전해액의 사용량이 상기 폴리머 중량의 200배를 초과하는 경우에는, 액체 전해액이 고분자 매트릭스로부터 빠져나오는(squeeze out) 문제점이 있어 바람직하지 않다.

<30>

상기 전해액은 유기 용매와 전해염인 리튬염을 포함한다.

<31>

상기 유기 용매로는 단일 용매를 사용할 수도 있고 2이상의 혼합 유기용매를 사용할 수도 있다. 2이상의 혼합 유기 용매를 사용하는 경우 약한 극성 용매 그룹, 강한 극성 용매 그룹, 및 리튬 메탈 보호 용매 그룹 중 두 개 이상의 그룹에서 하나 이상의 용매를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

<32> 약한 극성 용매는 아릴 화합물, 바이사이클릭 에테르, 비환형 카보네이트 중에서 황 원소를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 작은 용매로 정의되고, 강한 극성 용매는 비사이클릭 카보네이트, 설폭사이드 화합물, 락톤·화합물, 케톤 화합물, 에스테르 화합물, 설페이트 화합물, 설파이트 화합물 중에서 리튬 폴리설파이드를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 큰 용매로 정의되며, 리튬 보호 용매는 포화된 에테르 화합물, 불포화된 에테르 화합물, N, O, S 또는 이들의 조합이 포함된 혼합으로 고리 화합물과 같은 리튬 금속에 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름을 형성하는 충방전 사이클 효율(cycle efficiency)이 50% 이상인 용매로 정의된다.

<33> 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디글라임, 테트라글라임 등이 있다.

<34> 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드(hexamethyl phosphoric triamide), 감마-부티로락톤, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 디메틸 포름아마이드, 설포란, 디메틸 아세트아마이드 또는 디메틸 설폭사이드, 디메틸 설페이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 디메틸 설파이트, 에틸렌 글리콜 설파이트 등을 들 수 있다.

<35> 리튬 보호 용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로 퓨란, 에틸렌 옥사이드, 디옥솔란, 3,5-디메틸 이속사졸, 2,5-디메틸 퓨란, 퓨란, 2-메틸 퓨란, 1,4-옥산, 4-메틸디옥솔란 등이 있다.

<36> 상기 전해염인 리튬염으로는 리튬 트리플루오로메탄설휠이미드 또는 리튬 트리플레이트 중 하나 이상 사용할 수 있다. 이때, 리튬염의 농도는 0.6 내지 2.0M 범위 내에서

사용하는 것이 바람직하며, 0.7 내지 1.6M 범위 내에서 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.6M 미만이면 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 저하되고, 2.0M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 있다.

<37> 본 발명에서와 같이, 세 개 이상의 수산기를 갖는 (폴리에스테르) 폴리올에서 하나 이상의 수산기를 (메타)아크릴산 에스테르로 변환시키고, 나머지 일부의 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 미반응 수산기를 라디칼 반응성이 없는 비아크릴레이트기로 치환시킨 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트의 중합체를 형성시킴으로서, 중합 반응에 관여하지 않는 아크릴레이트기가 미반응 아크릴기로 남아 리튬-황 전지의 저온이나 고율 수명 특성의 열화를 촉진시키는 요인을 제거할 수 있다.

<38> 상기 세 개 이상의 수산기를 갖는 폴리에스테르 폴리올은 당해 분야에 알려진 방법, 예를 들어 히드록시카르본산 축중합, 락톤의 개환 중합 또는 글리콜과 디카르본산의 축중합 방법으로 합성된 것은 모두 사용할 수 있고, 또한 시판되는 것을 사용하여도 무방하다. 세 개 이상의 수산기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 구체적인 예로는 트리메틸 올(trimethylol), 트리에틸올(triethylol), 트리프로필올(tripropylol) 등의 트리알킬올류, 각종 글리세롤류, 펜타에티트리톨, 디펜타에리트리톨 등의 에리트리톨류 등을 들 수 있다.

<39> 이러한 폴리에스테르 폴리올이 갖고 있는 수산기 중 일부 또는 전부를 (메타)아크릴산 에스테르로 치환한 후, 치환되지 않고 남은 일부 미반응 수산기를 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환하여 본 발명의 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그의 중합체를 제조한다.

<40> 수산기 중 일부 또는 전부를 (메타)아크릴산 에스테르로 치환하는 방법은 일반적인 에스테르화 반응 조건에서 실시할 수 있다. 예를 들면, 폴리에스테르폴리올과 (메타)아크릴산 할라이드를 염기 촉매의 존재 하에서 축합시키는 방법, 폴리에스테르 폴리올과 (메타)아크릴산을 산 촉매 존재 하에서 축합시키는 방법을 들 수 있다.

<41> 먼저, 폴리에스테르폴리올과 (메타)아크릴산 할라이드를 염기 촉매의 존재 하에서 축합시키는 방법에 대하여 설명한다.

<42> 상기 (메타)아크릴산 할라이드로는 아크릴산클로라이드 또는 (메타)아크릴산 클로라이드가 적당하며, (메타)아크릴산 할라이드의 사용량은 상기 폴리에스테르폴리올의 수산기 1몰에 대하여 0.5 내지 5 당량이 적당하다.

<43> 상기 염기 촉매로는 트리에틸아민, 피리딘, 디메틸아미노피리딘, 디아자비시클로운데센 등의 유기염기 또는 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 무기염기를 사용할 수 있다. 상기 염기 촉매의 사용량은 상기 (메타)아크릴산 할라이드에 대하여 1.0 내지 5 당량이 적당하다.

<44> 상기 반응은 용매 존재 하 또는 용매없이 실시할 수 있다. 사용가능한 용매로는 디클로로에탄, 클로로포름, 디클로로에탄 등의 할로겐화 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 크릴렌 등의 방향족 탄화수소, 헥산, 헵탄, 데칸, 시클로헥산 등의 포화탄화수소, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류를 사용할 수 있다.

<45> 상기 반응은 일반적으로 -20 내지 100°C, 바람직하게는 -5 내지 50°C에서 실시할 수 있다.

<46> 폴리에스테르폴리올과 (메타)아크릴산을 축합하는 방법에서, (메타)아크릴산의 사용량은 폴리에스테르폴리올의 수산기 1몰에 대하여 0.1 내지 10몰이 적당하다. 상기 산 촉매로는 황산, 메탄설폰산, p-톨루엔설폰산, 염산, 인산, 인팅스텐산염, 인몰리브덴산 등을 사용할 수 있다. 산 촉매 사용량은 폴리에스테르폴리올에 대하여 0.01 내지 10 중량%가 바람직하다.

<47> 상기 반응은 불활성 용매, 예를 들면 벤젠, 툴루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소, 또는 헥산, 햅탄, 데칸, 시클로헥산 등의 포화탄화수소를 사용할 수 있고, 반응후 생성되는 물을 공비 제거하는 것이 바람직하다. 용매 사용량은 폴리에스테르폴리올에 대하여 0.1 내지 10 중량부이다. 반응 온도는 50 내지 200°C, 바람직하게는 70 내지 150°C이다.

<48> 상술한 방법으로, 폴리에스테르 폴리올에 포함된 수산기의 일부 또는 전부가 (메타)아크릴산 에스테르로 치환된다. 치환된 (메타)아크릴산 에스테르는 $-OC(=O)(CH_2)_nOC(=O)CH=CH_2$ 또는 $-OC(CH_2)_nC(CH_3)=CH_2$ (n은 1 내지 20의 정수임)인 것이 바람직하다.

<49> 이어서, 치환되지 않고 남은 미반응 수산기를 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환 한다.

<50> 상기 라디칼 반응성이 없는 그룹은 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 에테르기로서, 특히 $-OC(=O)(CH_2)_2CH_3$, $-O(C=O)Ar$ (여기서, Ar은 비치환된 또는 치환된 방향족 탄화수소기),

$-OC(=O)(CH_2)_nO(CH_2)_n(CH_3)$ (n은 1 내지 20의 정수임), $-O(C=O)(CH_2)_nOC(=O)(CH_2)_nCH_3$ (n은 1 내지 20의 정수임) 또는 $-O(C=O)CH=CH_2$ 인 것이 바람직하다.

<51> 그 방법의 일 예를 들면, 얻어진 생성물을 잔존하는 수산기에 상당하는 당량 이상의 라디칼 반응성이 없는 그룹을 포함하는 화합물을 사용하여 잔존 수산기를 에스테르화 한다. 상기 라디칼 반응성이 없는 그룹을 포함하는 화합물은 탄소수 1 내지 20의 지방 족 탄화수소기를 갖는 카르보닐산 또는 할로겐 화합물, 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 에테르기, 탄소수 1 내지 20의 에스테르기 골격의 카르보닐계 내지는 할로겐 화합물을 사용할 수 있다. 상기 라디칼 반응성이 없는 그룹을 포함하는 화합물의 대표적인 예로는 부틸카르본산을 들 수 있다.

<52> 또는 폴리에스테르 폴리올을 락톤계 화합물과 함께 개환중합시켜 폴리올의 분자 구조를 변경시킨 변성 폴리에스테르 폴리올을 상기 에스테르화 공정에서 사용할 수도 있다. 상기 변성 폴리에스테르 폴리올을 사용하는 경우에는 분자 골격 내에서 반응기로 작용하는 수산기의 길이를 조절할 수 있어, 최종 형성물인 전해질의 물성을 변화시키는 데 효과적이다. 상기 락톤계 화합물로는 ε -카프로락톤, γ -카프로락톤 등을 사용할 수 있다. 락톤계 화합물은 폴리에스테르폴리올의 수산기 전체수에 대해 암의 비율로 사용이 가능하다. 따라서 본 발명에서 사용되는 락톤계 화합물의 사용량에 대해서 특별히 한정할 필요는 없지만, 락톤계 화합물이 치환된 변성 폴리에스테르 폴리올의 용해성과 분자의 크기 등을 고려하여 폴리에스테르폴리올의 전체 수산기에 대해 1000몰% 이하, 특히 폴리올의 수산기 1몰에 대해 0.01 내지 10몰이 바람직하다.

<53> 또한 상기 개환중합 반응을 촉진시키기 위한 촉매로서 유기 티탄계 화합물, 유기 주석계 화합물 및 각종 금속의 유기 카르본산 금속염 등을 사용할 수 있다. 상기 유기 티탄계 화합물로는 테트라프로필티타네이트 등이 있다.

<54> 상기 촉매의 첨가량은 락톤계 화합물 100 중량부에 대해서 0.001 내지 1 중량부가 바람직하다.

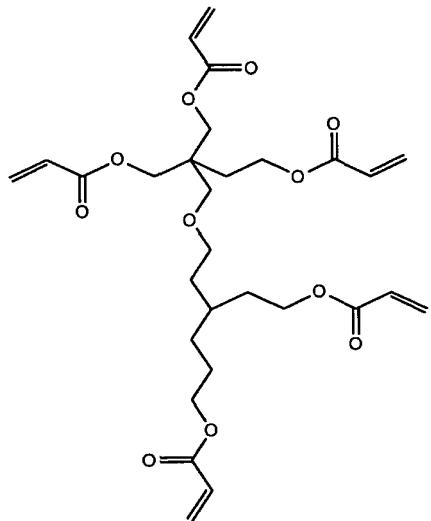
<55> 상기 변성 폴리에스테르 폴리올을 사용할 경우에는 변성 폴리에스테르폴리올에, 아크릴산 및 그의 유도체와, 라디칼 반응성이 없는 그룹을 포함하는 화합물을 함께 첨가하여 에스테르화 반응을 실시한다. 상기 아크릴산 및 그의 유도체와, 상기 라디칼 반응성이 없는 그룹을 포함하는 화합물의 사용 몰비를 조정함에 따라 변성 폴리에스테르 폴리올에 포함된 수산기의 일부 또는 전부가 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되고, 나머지 일부 미반응 수산기는 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환되는 비율을 조절할 수 있다.

<56> 상술한 방법으로 폴리에스테르 폴리올의 수산기 중 일부 또는 전부는 (메타)아크릴산 에스테르로 변환되고, 나머지 일부 미반응 수산기의 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 미반응 수산기를 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환된 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체가 제조된다.

<57> 상기 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트의 바람직한 예로는 하기 화학식 3으로 나타낼 수 있다.

<58> [화학식 3]

<59>



<60> 상기 (메타)아크릴산 에스테르와 라디칼 반응성이 없는 그룹의 몰비는 1 : 0.01 내지 1 : 100이 바람직하다. 상기 (메타)아크릴산 에스테르와 라디칼 반응성이 없는 그룹의 몰비가 1 : 0.01 미만일 경우에는 고분자의 가교도가 증가되어 이온 전도 특성이 감소하게 되며, 1 : 100을 초과하는 경우에는 가교 반응점의 부족으로 고분자를 형성하지 못하게 되어 바람직하지 않다.

<61> 본 발명의 고분자 전해질은 또한 탄소수 6 내지 40의 과산화물을 포함한다. 이 과산화물은 폴리에스테르 (메타)아크릴레이트 중합체의 중합반응을 개시하는 역할을 하는 물질로서, 이는 극성 부분(친수성 부분)인 $-C(=O)-O-O-C(=O)-$ 과, 비극성 부분(소수성 부분)인 탄소수 6 내지 40의 지방족 또는 방향족 탄화수소기 영역으로 나눌 수 있다.

<62> 또한 상기 탄소수 6 내지 40의 과산화물은 2,2'-아조이소부티로니트릴과 같은 아조벤젠계 개시제를 사용한 경우와 비교하여 극성 용매인 전해액에 대한 용해성이 없는 비활성 가스인 질소(N_2) 대신 전해액에 대한 친화성이 우수한 CO_2 가스를 발생시키므로 리튬 전지의 초기 충방전 효율을 개선시킨다.

<63> 리튬-황 전지의 초기 충방전 효율은 전극에 형성되는 피막 특히 음극 표면에 형성되는 피막의 형성과 밀접한 관련이 있다. 이 피막의 형태는 전지의 제반 성능과 직결되어 있는데, 초기 충방전의 사이클이 진행된 후의 충전 상태에서 음극 극판의 표면의 형태를 관찰해보면, 전지의 초기 충방전 효율이 우수한 경우에는 음극 극판 표면이 균일하며, 초기 충방전 효율이 불량한 경우에는 음극 극판 표면의 여러 곳에서 다량의 리튬이 석출되는 것을 알 수 있다.

<64> 상기 탄소수 6 내지 40의 과산화물의 구체적인 예로는 이소부틸 페옥사이드, 라우로닐 페옥사이드, 벤조일 페옥사이드, m-톨루오일 페옥사이드(m-toluoyl peroxide), t-부틸 페옥시-2-에틸 헥사노에이트, t-부틸 페옥시 바이바레이트, t-부틸옥시네오데카네이트, 디이소프로필 페옥시 디카보네이트, 디에톡시 페옥시 디카보네이트, 비스-(4-t-부틸사이클로헥실)페옥시 디카보네이트, 디메톡시 이소프로필 페옥시 디카보네이트, 디사이클로헥실페옥시 디카보네이트 및 3,3,5-트리메틸헥사노일 페옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 들 수 있다. 특히, 라우로일 페옥사이드 또는 벤조일 페옥사이드가 바람직하다.

<65> 상기 과산화물의 양은 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 100 중량부를 기준으로 하여 0.3 내지 5 중량부인 것이 바람직하다. 상기 과산화물의 양이 0.3 중량부 미만인 경우에는 중합반응성이 저하되며, 5 중량부를 초과하는 경우에는 중합체의 분자량이 과도하게 커져 고분자 전해질로서의 기계적 물성이 나빠질 수 있다.

<66> 상기 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트의 중합체의 중량 평균 분자량은 300 내지 100,000인 것이 바람직하다.

<67> 이하, 본 발명의 고분자 전해질을 이용하여 리튬-황 전지를 제조하는 방법을 설명 한다.

<68> 메타크릴레이트기를 갖는 모노머와 탄소수 6 내지 40의 유기 과산화물과, 전해액을 혼합하여 고분자 전해질 형성용 조성물을 제조한다.

<69> 상기 고분자 전해질 형성용 조성물을 이용하여 필름 형태의 고분자 전해질을 제조 할 수도 있고, 상기 조성물을 그대로 전지 케이스에 투입한 후, 전지 내에서 중합시킬 수도 있다. 필름 형태로 제조할 경우에는 5 내지 $90\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 것이 고분자 전해 질의 이온 전도도 등의 특성이 우수하여 바람직하다.

<70> 필름 형태의 고분자 전해질은 상기 조성물을 지지 기판상에 코팅한 다음, 이를 선택적으로 열처리 또는 UV 조사에 의해 중합 반응을 실시하고, 지지 기판 상에 생성된 필름을 박리하여 제조한다. 여기에서 열처리 온도는 사용되는 라디칼 반응의 개시제의 반감기에 따라 차이가 있으나 40 내지 110°C 가 적당하나 보다 바람직하게는 60 내지 85°C 가 적당하다. 만약 열중합의 온도가 너무 낮게 되면, 미반응 모노머가 많이 잔류하거나 반응 시간이 길어지게 되어 제조 공정의 비용이 발생하게 된다. 또한, 반응 온도가 너무 높게 되면 리튬염이 분해량이 크게 증가하는 문제점이 발생된다. 이와 같이 필름 형태의 고분자 전해질을 사용하는 경우에는 전지 조립 공정에서 상기 고분자 전해질이 세 퍼레이터의 역할도 수행하므로 별도의 세퍼레이터가 요구되지 않는다.

<71> 전지 내에서 중합 반응을 실시하는 화학겔 전해질의 경우에는, 양극과 음극 및 이 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 삽입된 전극군을 전지 케이스에 넣고, 상기 고분자 전 해질 형성용 조성물을 주입하여 전지를 제조한다. 이 전지를 70 내지 80°C 에서 2 내지 6 시간 동안 방치한다. 이때, 고분자 전해질 형성용 조성물의 중합 반응이 일어나서 고

분자 전해질이 형성된다. 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 세퍼레이터, 폴리프로필렌 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터 또는 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터를 사용할 수 있다.

<72> 상기 양극에서 양극 활물질로는 무기 황(S_8 , elemental sulfur), Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기황 화합물 또는 탄소-황 폴리머[$(C_2S_x)_n$, 여기에서 $x=2.5-50$, $n \geq 2$]를 사용할 수 있다. 상기 음극에서 음극 활물질로는 리튬 금속 또는 리튬/알루미늄 합금과 같은 리튬 합금 전극을 사용한다.

<73> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<74> (비교 제조예 1 내지 8)

<75> 평균 분자량 330인 폴리(에틸렌 글리콜) 디메타크릴레이트(PEGDMA)를 전해액인 1M $LiN(SO_2CF_3)_2$ 가 용해된 디메톡시에탄/1,3-디옥솔란(80/20 부피비)에 첨가하여 10분 동안 교반하였다. 이 혼합물에 개시제인 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 소량 넣고 75°C에서 가열하여 결화 반응을 4시간 동안 진행시켰다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<76>

【표 1】

	조성비(g)			겔화 결과
	전해액	PEGDMA	AIBN	
비교 제조예 1	30	1	0.01	겔화 안되나 점도 증가함
비교 제조예 2	25	1	0.01	겔화 안되나 점도 증가함
비교 제조예 3	20	1	0.01	겔화 안되나 점도 증가함
비교 제조예 4	15	1	0.01	겔화 안되나 점도 증가함
비교 제조예 5	12.5	1	0.01	겔화됨
비교 제조예 6	10	1	0.01	겔화됨
비교 제조예 7	7.5	1	0.01	겔화됨
비교 제조예 8	5	1	0.01	겔화됨

<77> 상기 표 1에 나타낸 것과 같이, 모노머 대비 전해액의 양이 1250% 이하에서는 겔화가 되었고, 1500% 이상에서는 겔화가 되지 않고 점도가 증가하였다.

<78> 상기 비교 제조예 6의 방법으로 제조된 결과물을 디스크 형태의 시편으로 만들어 스테인레스 스틸 전극과 접착시켜 상온에서의 이온 전도도를 측정하였다. 그 결과 $2.0 \times 10^{-3} (\text{S}/\text{cm})$ 의 우수한 이온 전도도를 나타내었다.

<79> (제조예 1 내지 7)

<80> 디펜타에리트리톨(dipentaerythritol) 1몰, ϵ -카프로락톤 2몰 및 툴루엔 용매의 혼합물에 테트라프로필타타네이트 촉매를 상기 디펜타에리트리톨의 0.01 중량%의 양으로 부가하여 50°C에서 반응시켜 말단의 수산기가 " ϵ -카프로락톤 잔기"로 치환된 디펜타에리트리올 모노머를 합성하였다. 이어서, 상기 모노머 1몰에 아크릴산 4몰과 부틸카르본산 2몰을 반응시켜 상기 모노머의 말단에 존재하는 4개의 수산기(-OH) 대신 $-\text{OC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_5\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 로 치환되고, 나머지 2개의 수산기(-OH) 대신 $-\text{OC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 로 치환된 폴리에스테르 혼합화합물(PEHA)을 얻었다.

<81> 상기 폴리에스테르 헥사아크릴레이트계 화합물을 전해액 1M $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 가 용해된 디메톡시탄/1,3-디옥솔란(80/20 부피비)에 넣고 10분간 교반하였다. 이 혼합물에 개시제인 AIBN을 소량 넣고 75°C에서 가열하여 겔화 반응을 4시간 동안 진행시켰다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<82> 【표 2】

	조성비			겔화 결과
	전해액	폴리에스테르 헥사아크릴레이트계 화합물	AIBN	
제조예 1	60	1	0.01	겔화되나 미량의 누액 존재
제조예 2	50	1	0.01	겔화되나 미량의 누액 존재
제조예 3	40	1	0.01	겔화되나 미량의 누액 존재
제조예 4	30	1	0.01	겔화됨
제조예 5	20	1	0.01	겔화됨
제조예 6	10	1	0.01	겔화됨
제조예 7	5	1	0.01	겔화됨

<83> 상기 표 2에 나타낸 것과 같이, 모노머 대비 전해액의 양이 3000% 이하에서는 겔화가 잘 되어서 전해액이 고분자의 매트릭스로부터 빠져나오는 상분리 현상도 보이지 않았고, 4000% 이상에서는 겔화가 되기는 되었으나 전해액이 고분자의 매트릭스로부터 빠져나오는 상분리 현상이 관찰되었다. 즉 미량의 누액 현상이 나타났다.

<84> 상기 제조예 1 및 4의 이온 전도 특성을 측정하기 위하여 디스크 형태의 시편으로 만들어 스테인레스 스틸 전극과 접착시켜 상온에서의 이온 전도도를 측정하였다. 그 결과 제조예 4는 $2.5 \times 10^{-3}(\text{S}/\text{cm})$, 제조예 1은 $3.4 \times 10^{-3}(\text{S}/\text{cm})$ 의 우수한 이온 전도도를 나타내었다.

<85> (비교 제조예 8) : 폴리 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르(PEGDVE, 분자량 240)를 모노미로 사용한 경우

<86> 이 경우에는 동일한 조건으로 모노머 대비 전해액의 양을 500-3000%까지 다양하게 변화시켰으나 모든 조성비에서 결화가 일어나지 않았다.

<87> (비교예 1)

<88> 67.5 중량% 원소 황(elemental sulfur), 11.4 중량% 슈퍼-P 도전재, 21.1 중량% 폴리에틸렌 옥사이드 바인더를 아세토니트릴 용매에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 카본-코팅된 Al 전류 집전체에 코팅하였다. 코팅된 전류 집전체를 압연하여 양극판을 제조하였다. 제조된 양극판을 상온에서 2시간 이상 건조한 후 다시 50°C에서 12시간 이상 건조하였다.

<89> 상기 양극판을 파우치의 안쪽에 넣고, 이 양극판 위에 세퍼레이터를 덮었다. 이 세퍼레이터 위에 리튬 호일 음극을 덮은 후, 파우치를 전해액 주입구만 남기고 봉인하였다. 상기 전해액 주입구로 1M LiN(SO₂CF₃)₂가 용해된 디메톡시에탄/1,3-디옥솔란(80/20 부피비) 전해액을 첨가하였다. 상기 전해액 주입구를 봉인하여 리튬-황 전지(설계 용량: 황의 질량당 용량을 838mAh/g)를 제조하였다.

<90> (비교예 2 내지 7)

<91> 전해액 주입구로 고분자 전해질 형성용 조성물을 주입한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다. 상기 고분자 전해질 형성용 조성물은 PEGDMA와 AIBN을 하기 표 3에 나타낸 조성대로 액체 전해액에 첨가하여 제조한 것을 사용하였다. 상기

액체 전해액으로는 1M LiN(SO₂CF₃)₂가 용해된 디메톡시에탄/1,3-디옥솔란(80/20 부피비) 용액을 사용하였다.

<92> 상기 비교예 1 내지 7의 방법으로 제조된 전지를 다음 조건으로 충방전하여 울별 특성과 수명 특성을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

<93> 1회 0.1C 방전(종지 조건 1.5V)

<94> 2회 0.2C 충전(종지 조건: 설계 용량의 120% 혹은 2.8V)

<95> 0.1C 방전(종지 조건 1.5V)

<96> 3회: 0.2C 충전(종지 조건: 설계 용량의 120% 혹은 2.8V)

<97> 0.2C 방전(종지 조건 1.5V)

<98> 4회(수명 1회): 0.2C 충전(종지 조건: 설계 용량의 120% 혹은 2.8V)

<99> 0.5C 방전(종지 조건 1.5V)

<100> 5회 이상: 4회 조건 반복

<101> 【표 3】

	조성비			울별 특성(mAh/g)				0.5C 수명 1회 (mAh/g)	0.5C 수명 20회 (mAh/g)	수명 1회 대비(%)
	전해액	PEGDMA	AIBN	첫방전	0.1C	0.2C	0.5C			
비교예 1	10	0	0	1522	797	793	804	804	877	109
비교예 2	25	1	0.01	1058	843	709	562	562	473	84
비교예 3	20	1	0.01	1097	835	670	517	517	453	88
비교예 4	15	1	0.01	1099	839	647	500	500	403	81
비교예 5	12	1	0.01	918	750	499	437	437	340	78
비교예 6	10	1	0.01	1004	825	639	495	495	310	62
비교예 7	8	1	0.01	827	820	610	462	462	278	60

<102> 상기 표 3에서 보면, 액체 전해액만을 사용한 비교예 1의 전지에 비해서, 화학겔을 사용한 상기 비교예 2 내지 7의 전지가 용량과 수명이 모두 떨어지는 성능을 보여주어서 기대한 수명 향상에 대한 효과를 보지 못했다.

<103> (비교예 8 내지 11)

<104> 전해액 주입구로 고분자 전해질 형성용 조성물을 주입한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다. 상기 고분자 전해질 형성용 조성물은 PEGDMA와 AIBN을 하기 표 4에 나타낸 조성대로 액체 전해액에 첨가하여 제조한 것을 사용하였다. 상기 액체 전해액으로는 1M LiN(SO₂CF₃)₂가 용해된 디메톡시에탄/1,3-디옥솔란(80/20 부피비) 용액을 사용하였다.

<105> 상기 비교예 1 내지 4, 6, 8 내지 11의 방법으로 제조된 전지를 0.2C 충전(종지 조건: 설계 용량의 120% 또는 2.8V)와 0.5C 방전(종지 조건 1.5V) 조건으로 100회 충방전을 실시한 뒤, 전지를 해체한 후 리튬 전극을 대기 중에 노출시킨 후 자연 발화 현상을 관찰하여, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

<106> 【표 4】

	조성비			겔화 결과	수명 평가 후 해체시 결과
	전해액	PEGDMA	AIBN		
비교예 8	30	1	0.01	겔화 안되나 점도 증가함	2셀 발화
비교예 2	25	1	0.01	겔화 안되나 점도 증가함	1셀 발화
비교예 3	20	1	0.01	겔화 안되나 점도 증가함	미발화
비교예 4	15	1	0.01	겔화 안되나 점도 증가함	미발화
비교예 9	12.5	1	0.01	겔화됨	미발화
비교예 6	10	1	0.01	겔화됨	미발화
비교예 10	7.5	1	0.01	겔화됨	미발화
비교예 11	5	1	0.01	겔화됨	미발화
비교예 1	10	0	0	액체 전해액	5셀 발화

<107> 화학겔을 사용한 비교예 2 내지 4, 6, 8 내지 11의 전지가 액체 전해액을 사용한 비교예 1의 전지에 비하여 자연 발화 현상이 크게 개선되었음을 알 수 있다. 이는 리튬 표면에 고분자 필름의 막이 형성되어 수분과 리튬 표면의 접촉을 차단하기 때문으로 판단된다.

<108> (실시예 1 내지 2)

<109> PEGDMA 대신 상기 실험예 1에서 제조된 PEHA을 사용하고, 그 사용량을 하기 표 5에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일하게 실시하였다.

<110> 상기 실시예 1 내지 2의 방법으로 제조된 리튬-황 전지를 상술한 충방전 조건과 동일하게 충방전을 실시하였다. 그 결과를 하기 표 5에 나타내었으며, 비교예 1의 결과도 함께 나타내었다.

<111> 【표 5】

	조성비			율별 특성(mAh/g)				0.5C 수명 1 회 (mAh/g)	0.5C 수명 300회 (mAh/g)	수명 1회 대비(%)	0.5C 수명 400회 (mAh/g)	수명 1 회 대비 (%)	
	전해액	PEHA	AIBN	첫방전	0.1C	0.2C	0.5C						
실시예 1	60	1	0.01	1347	796	762	708	708	398	56	358	51	
실시예 2	30	1	0.01	1264	724	651	563	563	미실시				
비교예 1	10	0	0	1522	797	793	804	804	313	39			

<112> 상기 표 5에서 알 수 있듯이, 실시예 1의 전지는 액체 전해액만 사용한 비교예 1에 비해서 충방전 사이클에 따른 용량 감소 현상이 대폭 개선되었으며, 즉 사이클 수명 특성이 매우 우수하다. 실시예 1과 실시예 2를 비교하면, 전해액의 양이 높은 실시예 1이

실시예 2에 비하여 충방전 사이클에 따른 용량 감소 현상을 크게 줄일 수 있음을 알 수 있다.

<113> 실시예 1과 비교예 1을 비교하면, 실시예 1은 0.1C와 0.2C에서 용량이 비교예 1과 거의 비슷하게 나오고, 0.5C에서만 약간 떨어진다. 그러나 수명 테스트에서는 300회에서 56%로 비교예 1의 39%보다 17% 더 수명이 우수함을 볼 수 있다. 더구나 실시예 1은 수명이 진행될수록 수명 감소율이 더욱 작아져서 400회에서는 51%로 300회에서 400회까지의 100회동안 용량 감소가 5%에 불과한 우수한 수명 특성을 보여주었다. 이 결과는 폴리에스테르 헥사아크릴레이트계 화합물을 사용한 화학겔 전지에서 음극인 리튬의 부식이 억제되었기 때문으로 판단되며, 이는 수명 테스트 종료 후 전지를 해체한 음극의 상태를 보면 쉽게 생각할 수 있다.

<114> 사이클 수명 테스트 종료 후, 상기 실시예 1 및 비교예 1의 전지를 해체하여 얻은 음극의 표면 사진을 도 1 및 도 2에 각각 나타내었다. 수명 400회 후의 실시예 1의 음극은 상당히 깨끗한 상태이고(도 1), 수명 300회 후의 비교예 1의 음극은 리튬이 덴드라이트 형성등 많이 손상된 상태임(도 2)을 볼 수 있다.

<115> (실시예 3 내지 6 및 참조예 1)

<116> PEGDMA 대신 상기 실험예 1에서 제조된 PEHA을 사용하고, 그 사용량을 하기 표 6에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일하게 실시하였다.

<117>

【표 6】

	조성비			겔화 결과		수명 평가후 해체 시 결과
	전해액	폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트	AIBN			
실시예 1	60	1	0.01	겔화되나 미량의 누액 존재	1셀 발화	
실시예 3	50	1	0.01	겔화되나 미량의 누액 존재	미발화	
실시예 4	40	1	0.01	겔화되나 미량의 누액 존재	미발화	
실시예 5	30	1	0.01	겔화됨	미발화	
실시예 6	20	1	0.01	겔화됨	미발화	
실시예 2	10	1	0.01	겔화됨	미발화	
참조예 1	5	1	0.01	겔화됨	미발화	
비교예 1	10	0	0	액체 전해액	5셀 발화	

<118> 화학겔을 사용한 실시예 1 내지 6의 전지가 액체 전해액을 사용한 비교예 1의 전지에 비해 자연 발화 현상이 크게 개선되었다. 이는 리튬 표면에 고분자 필름의 막이 형성되어 수분과 리튬 표면의 접촉을 차단하기 때문으로 판단된다.

<119> 또한 실시예 1 내지 비교예 1의 전지 수명 특성을 표 6에 나타내었다. 충방전 조건은 0.2C 충전(종지 조건: 설계 용량의 120% 또는 2.8V)와 0.5C 방전(종지 조건 1.5V)으로 300회 이상을 실시하였다. 그 결과를 표 7 및 도 2에 나타내었다.

<120> 【표 7】

	조성비			설계용량 (mAh/g)	1회 용량 (mAh/g)	300회 용량 (mAh/g)	설계용량 대비(%)	400회 용량 (mAh/g)	설계용량 대비(%)
	전해액	폴리(에스테르) (메타)아크릴레이트	AIBN						
실시예 1	60	1	0.01	838	1215	425	50.7	383.0	45.7
비교예 1	10	0	0	838	1351	313	37.4		

<121> 화학겔을 사용한 실시예 1의 전지가 1회 용량은 액체 전해액을 사용한 비교예 1의 전지보다 다소 떨어지지만, 수명 특성은 비교예 1보다 매우 우수함을 알 수 있다.

<122> 이는 화학겔 전지에서는 전해액 용매의 활발한 움직임이 크게 억제되어 양극 활물질인 폴리 설파이드가 양극 합제에서 빠져나와 음극으로 이동하는 것이 크게 억제되고, 또한 전해액 용매 자체가 리튬을 부식시키는 것 또한 크게 억제하기 때문으로 생각된다. 이는 수명 종료 후 셀을 해체한 음극의 상태를 보면 쉽게 생각할 수 있다.

【발명의 효과】

<123> 본 발명의 고분자 전해질은 사이클 수명 특성이 향상된 리튬-황 전지를 제공할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

메타크릴레이트기를 포함하는 모노머;
탄소수 6 내지 40의 과산화물; 및
유기 용매와 리튬염을 포함하는 전해액
을 포함하는 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 모노머는 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트 또는, 세 개 이상의 수산기(-OH)를 갖는 (폴리에스테르)폴리올의 수산기 중, 일부 또는 전부가 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되고, (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 나머지 일부 미반응 수산기는 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환된 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 모노머는 세 개 이상의 수산기(-OH)를 갖는 (폴리에스테르)폴리올의 수산기 중, 일부 또는 전부가 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되고, (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 나머지 일부 미반응 수산기는 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환된 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 전해액과 상기 모노머의 혼합 비율은 중량비로 10 초과, 200 이하 : 1인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

【청구항 5】

제 2 항에 있어서, 상기 전해액과 상기 모노머의 혼합 비율은 중량비로 40 내지 150 : 1인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 전해액과 상기 모노머의 혼합 비율은 중량비로 60 내지 120 : 1인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

【청구항 7】

제 2 항에 있어서, 상기 라디칼 반응성이 없는 그룹이 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화 수소기, 탄소수 5 내지 20의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 에테르기 및 탄소수 1 내지 20의 에스테르기로부터 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서, 상기 라디칼 반응성이 없는 그룹은 $-OC(=O)(CH_2)_3CH_3$, $-OC(=O)Ar$ (여기서, Ar은 비치환된 또는 치환된 방향족 탄화수소기), $-OC(=O)(CH_2)_nO(CH_2)_nCH_3$ (n은 1 내지 20의 정수임), $-O(C=O)(CH_2)_nOC(=O)(CH_2)_nCH_3$ (n은 1 내지 20의 정수임) 및 $-O(C=O)CH=CH_2$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

【청구항 9】

제 2 항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 에스테르가 $-OC(=O)(CH_2)_nOC(=O)CH=CH_2$ 또는 $-OC(=O)(CH_2)_nOC(=O)C(CH_3)=CH_2$ (n은 1 내지 20의 정수임)인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서, 상기 모노머는 모노머 말단에 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 갖는 화합물인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

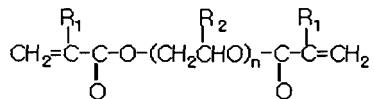
【청구항 11】

제 1 항에 있어서, 상기 모노머는 다관능성 아크릴레이트(폴리에스테르 폴리올이 갖는 수산기의 적어도 일부를 (메타)아크릴산 에스테르에 변환한 폴리에스테르 (메타)아크릴레이트의 중합체, 폴리(에틸렌글리콜)디메타크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디비닐에테르 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 헥산디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 모노아크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

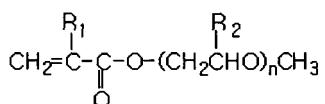
【청구항 12】

제 1 항에 있어서, 상기 모노머는 하기 화학식 1 내지 2인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 및 2에서, R_1 은 H 또는 C_1 내지 C_6 의 알킬기이고, n 은 1 내지 100,000의 정수이고, R_2 는 H 또는 C_1 내지 C_6 의 알킬기이다)

【청구항 13】

제 2 항에 있어서, 상기 메타크릴산 에스테르와 라디칼 반응성이 없는 그룹의 몰비가 1 : 0.01 내지 1 : 100인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

【청구항 14】

제 1 항에 있어서, 상기 탄소수 6 내지 40의 과산화물은 이소부틸 페옥사이드, 라우로일 페옥사이드, 벤조일 페옥사이드, m-톨루오일 페옥사이드, t-부틸 페옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 페옥시 바이바레이트, t-부틸옥시네오데카네이트, 디이소프로필페옥시 디카보네이트, 디에톡시 페옥시 디카보네이트, 비스-(4-t-부틸사이크로헥실)페옥시 디카보네이트, 디메톡시 이소프로필 페옥시 다키보네이트, 디사이클로 헥실페옥시 디카보네이트 및 3,3,5-트리메틸헥사노일 페옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 과산화물인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

【청구항 15】

제 1 항에 있어서, 상기 과산화물은 상기 폴리머 100 중량부를 기준으로 0.3 내지 5 중량부의 양으로 존재하는 것인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

【청구항 16】

제 2 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 폴리올이 트리알킬올류, 글리세롤류 및 에리트리톨류로 이루어진 군에서 선택되는 하나이상의 폴리올인 리튬-황 전지용 고분자 전해질.

【청구항 17】

황 원소, 황계 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 양극 활물질을 포함하는 양극;
리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질을 포함하는 음극; 및
메타크릴레이트기를 포함하는 모노머, 탄소수 6 내지 40의 과산화물; 및 유기 용매
와 리튬염을 포함하는 전해액을 포함하는 고분자 전해질
을 포함하는 리튬-황 전지.

【청구항 18】

제 14 항에 있어서, 상기 모노머는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 또는 세 개 이상의 수산기(-OH)를 갖는 (폴리에스테르)폴리올의 수산기 중 일부 또는 전부가 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되고, (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 나머지 일부

미반응 수산기는 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환시킨 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체인 리튬-황 전지.

【청구항 19】

제 15 항에 있어서, 상기 전해액과 상기 폴리머의 혼합 비율은 중량비로 10 초과, 200 이하 : 1인 리튬-황 전지.

【청구항 20】

제 19 항에 있어서, 상기 전해액과 상기 폴리머의 혼합 비율은 중량비로 40 내지 150 : 1인 리튬-황 전지.

【청구항 21】

제 20 항에 있어서, 상기 전해액과 상기 폴리머의 혼합 비율은 중량비로 60 내지 120 : 1인 리튬-황 전지.

【청구항 22】

제 21 항에 있어서, 상기 라디칼 반응성이 없는 그룹이 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화 수소기, 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 에테르기 및 탄소수 1 내지 20의 에스테르기로부터 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 23】

제 22 항에 있어서, 상기 라디칼 반응성이 없는 그룹은 $-OC(=O)(CH_2)_3CH_3$, $-OC(=O)Ar$ (여기서, Ar은 비치환된 또는 치환된 방향족 탄화수소기), $-OC(=O)(CH_2)_nO(CH_2)_nCH_3$ (n은 1 내지 20의 정수임), $-O(C=O)(CH_2)_nOC(=O)(CH_2)_nCH_3$ (n은 1 내지 20의 정수임) 및 $-O(C=O)CH=CH_2$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 24】

제 18 항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 에스테르가 $-OC(=O)(CH_2)_nOC(=O)CH=CH_2$ 또는 $-OC(=O)(CH_2)_nOC(=O)C(CH_3)=CH_2$ (n은 1 내지 20의 정수임)인 리튬-황 전지.

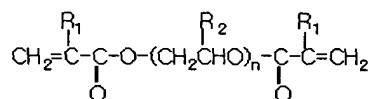
【청구항 25】

제 18 항에 있어서, 상기 모노머는 다관능성 아크릴레이트(폴리에스테르 폴리올이 갖는 수산기의 적어도 일부를 (메타)아크릴산 에스테르에 변환한 폴리에스테르 (메타)아크릴레이트의 중합체, 폴리(에틸렌글리콜)디메타크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디비닐에테르 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 헥산디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 모노아크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것인 리튬-황 전지.

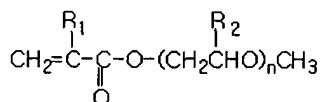
【청구항 26】

제 17 항에 있어서, 상기 모노머는 하기 화학식 1 내지 2인 리튬-황 전지.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 및 2에서, R_1 은 H 또는 C_1 내지 C_6 의 알킬기이고, n은 1 내지 100,000의 정수이고, R_2 는 H 또는 C_1 내지 C_6 의 알킬기이다)

【청구항 27】

제 24 항에 있어서, 상기 메타크릴산 에스테르와 라디칼 반응성이 없는 그룹의 몰비가 1 : 0.01 내지 1 : 100인 리튬-황 전지.

【청구항 28】

제 17 항에 있어서, 상기 탄소수 6 내지 40의 과산화물은 이소부틸 페옥사이드, 라우로일 페옥사이드, 벤조일 페옥사이드, m-톨루오일 페옥사이드, t-부틸 페옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 페옥시 바이바레이트, t-부틸옥시네오데카네이트, 디이소프로필페옥시 디카보네이트, 디에톡시 페옥시 디카보네이트, 비스-(4-t-부틸사이크로헥실)페옥시 디카보네이트, 디메톡시 이소프로필 페옥시 다키보네이트, 디사이클로 헥실페옥시 디카보네이트 및 3,3,5-트리메틸헥사노일 페옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 과산화물인 리튬-황 전지.

【청구항 29】

제 17 항에 있어서, 상기 과산화물은 상기 중합체 100 중량부를 기준으로 0.3 내지 5 중량부의 양으로 존재하는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 30】

제 18 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 폴리올이 트리알킬올류, 글리세롤류 및 에리트리톨류로 이루어진 군에서 선택되는 하나이상의 폴리올인 리튬-황 전지.

【청구항 31】

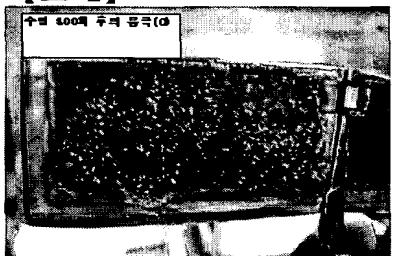
제 17 항에 있어서, 상기 양극 활물질은 황 원소, Li_2S_n ($n \geq 1$), 캐슬라이트 (catholyte)에 용해된 Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기 황 화합물 및 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x=2.5$ 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 양극 활물질인 리튬-황 전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

